

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-007881

(43)Date of publication of application : 12.01.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
H01M 4/04

(21)Application number : 06-135793

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD
FURUKAWA BATTERY CO LTD:THE

(22)Date of filing : 17.06.1994

(72)Inventor : UMEDA KAZUO
TSUCHIYA MITSURU
SAKAI SHIGERU
MANGAHARA TOORU**(54) ELECTRODE PLATE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide an electrode plate for a nonaqueous electrolyte secondary battery capable of preventing drop in conductivity (electronic conductivity) of a coating film and drop in capacity maintainability in charge/discharge cycles.

CONSTITUTION: In an electrode plate for a nonaqueous electrolyte secondary battery having a coating film formed by applying an electrode coating solution containing an active material, a binder, and a dispersion medium onto the surface of a metal foil current collector, the coating film is formed in a foamed structure containing the binder and the active material bound with the binder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the elasticity which contains the active material to which said paint film was bound with said binder and this binder in the electrode plate for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which has the paint film which applied the coating liquid for electrodes containing an active material, a binder, and a dispersion medium to the metallic foil current collection body surface, and was formed -- the electrode plate for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by accomplishing the structure of a **.

[Claim 2] The process which kneads an active material, a granular binder, and a dispersion medium, and prepares the coating liquid for electrodes, The process in which said granular binder applies said coating liquid for electrodes to a metallic foil charge collector in the condition of having distributed in the shape of a particle, and forms a paint film, The manufacture approach of the electrode plate for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by consisting of the process which performs the process which removes said dispersion medium contained in said paint film and said clearance process, coincidence, or processing according [as opposed to / after that / said paint film] to heat or an ionizing-radiation exposure.

[Claim 3] The approach according to claim 2 said granular binder is thermoplasticity.

[Claim 4] The approach according to claim 2 said granular binder is thermosetting.

[Claim 5] The approach according to claim 2 said granular binder is ionizing-radiation hardenability.

[Claim 6] The approach according to claim 2 of being the multilayer-structure object with which said granular binder consists of core matter and shell matter.

[Claim 7] Said granular binder is a method according to claim 2 of having the particle size of about 0.1-50 micrometers preferably about 0.01-100 micrometers.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the electrode plate for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which can prevent decline in the capacity maintenance factor at the time of a charge-and-discharge cycle, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the miniaturization of electronic equipment and communication equipment and lightweight-ization are progressing quickly, the demand with the same said of the rechargeable battery used as these power sources for actuation is strong, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery represented with the lithium ion rechargeable battery which has a high energy consistency and high tension is proposed instead of the alkaline battery.

[0003] Moreover, about the electrode plate which affects the engine performance of a rechargeable battery greatly, attaining thin film large area-ization for [for charge-and-discharge cycle-life extension] the formation of a high energy consistency is proposed. For example, positive-active-material powder, such as a metallic oxide, a sulfide, and a halogenide, an electric conduction agent, and a binder (binder) are dissolved in a suitable wetting agent (solvent), paste-like active material coating liquid is prepared, this coating liquid is applied to a metallic foil charge collector, and the positive-electrode electrode plate which removes a solvent after that and is obtained is indicated by JP,63-10456,A and JP,3-285262,A. As this binder, fluororesin, such as polyvinylidene fluoride, or a silicone = acrylic copolymer is used, for example.

[0004] On the other hand, the binder used for active material coating liquid preparation in the electrode plate of a spreading mold is electrochemically stable to nonaqueous electrolyte, i.e., an organic solvent, and to be flexibility as exfoliation, omission, a crack, etc. do not produce the active material paint film which was not eluted to the electrolytic solution and applied to it at the assembly process of a cell, and to excel in the adhesion to a metallic foil charge collector are demanded.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since a binder served as a continuous phase in the interior of a paint film, a particle-like active material and the front face of electric conduction material were covered with the conventional spreading mold electrode plate and the dope or dedope of ion from an active material was checked, there was an inclination for the conductivity inside a paint film (electronic conduction nature) to fall, or for a capacity maintenance factor to fall at the time of a charge-and-discharge cycle.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to accomplish this invention in view of the above-mentioned technical problem and to prevent the conductive (electronic conduction nature) lowering inside a paint film, and decline in the capacity maintenance factor at the time of a charge-and-discharge cycle, In the electrode plate for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which has the paint film which applied the coating liquid for electrodes containing an active material, a binder, and a dispersion medium to the metallic foil current collection body surface, and was formed the elasticity in which said paint film contains the active material bound with said binder and this binder -- the electrode plate for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries which accomplishes the structure of a ** is offered.

[0007] Moreover, the process which this invention kneads an active material, a granular binder, and a dispersion medium, and prepares the coating liquid for electrodes, The process in which said binder applies said coating

liquid for electrodes to a metallic foil charge collector in the condition of having distributed in the shape of a particle, and forms a paint film, The manufacture approach of the electrode plate for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by consisting of the process which performs the process which removes said dispersion medium contained in said paint film and said clearance process, coincidence, or processing according [as opposed to / after that / said paint film] to heat or an ionizing-radiation exposure is offered. [0008] Namely, although an active material paint film is formed adhesive strength arising between the active material of the shape of a particle-like binder front face and a particle, and an electric conduction material front face, and binding particle-like an active material and electric conduction material to it in the electrode plate for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of this invention Under the present circumstances, a binder does not cover a particle-like active material and the front face of electric conduction material. that is, it pastes up mutually, the front face of an active material and electric conduction material being exposed a little -- having -- elasticity -- by forming the structure (structure imitated in a millet cake, thunder brittle, etc. if it compares) of a ** Inhibition of the dope and dedope of the ion from an active material or the conductive (electronic conduction nature) lowering inside a paint film can be prevented, and the capacity maintenance factor at the time of a charge-and-discharge cycle is raised.

[0009] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery in this invention is represented with a lithium system rechargeable battery. That is, it is desirable that what combined a kind or two or more sorts in the chalcogen compound of the lithium oxide of LiCoO_2 and LiMn_2O_4 grade, TiS_2 , MnO_2 and MoO_3 , and V_2O_5 grade, for example is used as positive active material, and carbonaceous ingredients, such as a lithium, a lithium alloy or graphite, carbon black, or acetylene black, are used as a negative-electrode active material. Especially, in LiCoO_2 , it is desirable to use positive active material and a carbonaceous ingredient as a negative-electrode active material, and the high discharge voltage which is about 4 volts is obtained.

[0010] The electrode plate in this invention kneads or distributes a powdered active material, an above-mentioned binder (binder), and a suitable above-mentioned dispersion medium, prepares active material coating liquid, applies this coating liquid to metallic foil charge collectors, such as aluminum, copper, and stainless steel, and is obtained. Furthermore, it is desirable as an electric conduction agent to mix graphite, carbon black, acetylene black, or a metal powder to active material coating liquid.

[0011] As for what this invention is characterized, the binder exists as a particulate material at least in active material coating liquid. It heat-treats, when a particle-like binder shows thermoplasticity or thermosetting the process and coincidence which apply to a metallic foil charge collector and remove a dispersion medium, or after that. When a particle-like binder shows ionizing-radiation hardenability, on the other hand, by the exposure of ionizing radiation It is using as an electrode plate what was obtained by fixing particle-like an active material and electric conduction material between the front faces of the active material of the shape of a particle-like binder front face and a particle, or electric conduction material, and making an active material paint film form in it by producing adhesive strength. That is, when a particle-like binder consists of thermoplastics, or it heat-treats at temperature higher than the softening temperature of thermoplastics and softens the front face of a particle simultaneously after carrying out coating of the active material coating liquid to a charge collector and removing a dispersion medium or, by carrying out melting, a particle-like active material and adhesive strength with an electric conduction material front face can be produced, an active material paint film can be formed, and an electrode plate can be obtained.

[0012] As thermoplastics which constitutes a particle-like binder For example, although it can opt [from] among polyester resin, polyamide resin, polyacrylic ester resin, polycarbonate resin, polyurethane resin, cellulosic resin, polyolefin resin, polyvinyl resin, fluororesin, polyimide resin, etc. When the ease of carrying out of the generation to the shape of bond strength or a particle at the time of heating softening is taken into consideration, polyacrylic ester resin and polyvinyl resin, Especially The poly methyl (meta) chestnut rate, a poly butyl (meta) chestnut rate, Pori-2-hydroxyethyl (meta) acrylate, the Pori (meta) acrylamide, Polystyrene, polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, and its copolymer, It is desirable to use the bridge formation object (micro gel) which furthermore copolymerized a part of polyfunctional monomer, such as a divinylbenzene, methylenebis acrylamide, ethylene glycol diacrylate (Pori), and trimethylolpropanetrimethacrylate.

[0013] If the softening temperature of the thermoplastics which constitutes a particle-like binder is too high, it must make heat-treatment temperature an elevated temperature, it is not desirable on a production process, and if too low, since it will be in a softening condition also at a room temperature and exfoliation by floating of a

paint film, omission of a particle, etc. arise, neither is desirable [softening temperature]. 30 degrees C - 200 degrees C of desirable softening temperatures are 50 degrees C - 150 degrees C still more preferably, for example. Moreover, in order to maintain particle shape after active material paint film formation and to prevent the coat to an active material or an electric conduction material particle also by softening of a particle-like binder, and melting, it is required for the elastic modulus of the thermoplastics at the time of softening to be high to some extent.

[0014] Moreover, after carrying out coating of the active material coating liquid to a charge collector and removing a dispersion medium like [when a particle-like binder consists of thermosetting resin] the case where it consists of thermoplastics, it heat-treats simultaneously, and by making thermosetting resin react, a particle-like active material and adhesive strength with an electric conduction material front face can be produced, an active material paint film can be formed, and an electrode plate can be obtained.

[0015] The thermosetting resin which constitutes a particle-like binder needs to be the prepolymer of heat reactivity, oligomer, and a monomer (curing agent). For example, it is prepolymers, such as urethane, epoxy, a melamine, phenol = formaldehyde, an amide, urea, imide, and the acrylic system of reaction, oligomer, and a monomer, temporarily, to be an urethane system prepolymer, it is required in a molecule to contain an isocyanate radical (- NCO), and to be an epoxy system prepolymer, it is required to contain a glycidyl group in a molecule. It can use if needed, combining an initiator, a catalyst, etc. suitably.

[0016] When a particle-like binder consists of ionizing-radiation hardenability resin, after carrying out coating of the active material coating liquid to a charge collector and removing a dispersion medium, by making ionizing-radiation hardenability resin react by irradiating ionizing radiation, the adhesive strength of a particle-like active material and the front face of electric conduction material can be produced, an active material paint film can be formed, and an electrode plate can be obtained.

[0017] The ionizing-radiation hardening mold resin which constitutes a particle-like binder uses prepolymers, such as an acryloyl (meta) compound reacted to ultraviolet rays, an electron ray, a gamma ray, etc., an allyl compound, and a vinyl compound, oligomer, and a monomer as a principal component. For example, urethane (meta) acrylate, epoxy (meta) acrylate, To prepolymers, such as polyester (meta) acrylate, oligomer, and them, styrene, An acrylic acid, a methyl acrylate (meta), butyl acrylate (meta), (Meta) 2-hydroxyethyl acrylate, ethylene glycol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, hexamethylene glycol diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, ethylene-glycol-diglycidyl-ether diacrylate, Diethylene-glycol diglycidyl ether diacrylate, hexamethylene glycol diglycidyl ether diacrylate, Neopentyl-glycol-diglycidyl-ether diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, Little mixing of monofunctional [, such as a pentaerythritol thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, and dipentaerythritol hexaacrylate,], the polyfunctional monomer, etc. can be carried out, and they can be used.

[0018] Furthermore, a this particle-like binder is able to have multilayer structure. Generally the multilayer-structure particle is called the core shell particle, and is a particle which consists of two or more layers more than two-layer [from which construction material and physical properties differ in the part inside a particle (core), and the part of the outline section (shell)]. In that case, only the layer of the maximum outline should consist of resin which has the above thermoplasticity, thermosetting, and ionizing-radiation hardenability at least. Therefore, regardless of a non-subtlety particle and an organic particle, whichever is sufficient as the layer of others containing a core.

[0019] When a non-subtlety particle is an internal layer, the approach of using the maximum outline layer (surface layer) as the resin which has thermoplasticity, thermosetting, and ionizing-radiation hardenability can be performed with the synthesis method known conventionally. for example, Polymer Journal and vol. -- 21, No.6, p425 (1989), Journal of Polymer Science and A, vol.29, and p697 (1992) a front face, vol.28, and No. -- 4, p286 (1990), a front face and vol.30, No.1, and p74 (1992) etc. -- the approach of a publication is mentioned. Moreover, as an approach of obtaining an organic system multilayer particle, there is the approach of compounding by the multistage story emulsion-polymerization method from an internal layer particle. It is Macromolekuare Chemie.vol.181 and p2517 (1980) as a well-known approach. Polymer Journal, vol.17, and p179 (1985) Journal of Coatings Tecnology, vol.60, No.776, and p69 (1988) A front face, vlo.25, No.2, and p86 (1987) The approach of a publication is mentioned to JP,3-42312,B. The monomer in which a polymerization is possible, oligomer, and a prepolymer make acrylic and a building system a subject by these approaches. for example, styrene, vinyl acetate, an acrylic acid (meta), a methyl acrylate (meta), butyl acrylate (meta), 2-

hydroxyethyl acrylate, acrylamide (meta), a divinylbenzene, ethylene glycol diacrylate (Pori), trimethylolpropane triacrylate, etc. -- a polymerization -- or it can copolymerize.

[0020] Although it is dependent also on the mean particle diameter of the active material to be used and electric conduction material, about 0.01-100 micrometers of mean particle diameter of these particle-like binders are about 0.1-50 micrometers preferably. If the mean diameter of a particle-like binder is extremely too smaller than the mean diameter of the active material to be used and electric conduction material, in order that the particle-like binder connected mutually may cover the front face of an active material and an electric conduction material particle and may check the dope and dedope of the ion from an active material, since the conductivity inside a paint film (electronic conduction nature) may fall or lowering of charge-and-discharge capacity and a cycle property may be produced, it is not desirable. On the other hand, if the mean diameter of a particle-like binder is extremely too large, since particle-like binders or a particle-like binder, an active material, or an electric conduction material particle pastes up and film forming ability falls in *****, it is not desirable.

[0021] If needed besides a particle-like binder, polyester resin, polyamide resin, polyacrylic ester resin, polyurethane resin, cellulosic resin, polyolefin resin, the thermoplastics of fluororesin and others or waxes, a surfactant, etc. may be added to a dispersion medium, and, thereby, the stability of active material coating liquid, spreading justice and the adhesion of an active material paint film, thermal resistance, a mechanical strength, etc. can be improved.

[0022] By the idiomatic distributed approaches, such as a homogenizer, a ball mill, a side mill, and a roll mill, mixed distribution can be carried out and preparation of active material coating liquid can perform the dispersant which consists of organic solvents, such as a particle-like binder, a powdered active material, water or methyl alcohol, toluene, and a methyl ethyl ketone, and the constituent which mixed electric conduction material if needed.

[0023] Thus, using each coating approach, such as a gravure coat, a gravure reverse coat, a roll coat, a MAIYA bar coat, a blade coat, a knife coat, the Ayr knife coat, a comma coat, a slot die coat, a slide die coat, and a DIP coat, by dryness, 10-200 micrometers of prepared active material coating liquid are applied to a metallic foil charge collector so that it may become the thickness of 50-150 micrometers preferably.

[0024] Although a dispersion medium is removed after carrying out coating of the active material coating liquid to a metallic foil charge collector, with clearance of this dispersion medium, or after that, ionizing radiation is irradiated with the heat-treatment by the dryer, an electric furnace, etc. or an ultraviolet ray lamp, electron-beam-irradiation equipment, gamma ray irradiation equipment, etc., the adhesive strength on the front face of a particle of a particle-like binder, an active material, or electric conduction material is produced, and an active material paint film can be obtained.

[0025] Furthermore, in order to raise the homogeneity of a paint film, it is also desirable to use a metal roll, a heating roller, a sheet press machine, etc., and to obtain the electrode plate of the invention in this application by performing press processing.

[0026] Moreover, before moving to the assembly process of a cell using this electrode plate, in order to remove the moisture in an electrode plate active material paint film, it is also desirable to perform heat-treatment, reduced pressure processing, etc. further.

[0027] The nonaqueous electrolyte which melted lithium salt to the organic solvent is used for the rechargeable battery constituted with the obtained electrode plate.

[0028] Cyclic ester, chain-like ester, cyclic ether, chain-like ether, etc. are used for the above-mentioned organic solvent. Specifically As cyclic ester, propylene carbonate, butylene carbonate, gamma-butyrolactone, vinylene carbonate, a 2 methyl-gamma-butyrolactone, an acetyl-gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, etc. as chain-like ester Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, dibutyl carbonate, Dipropyl carbonate, methylethyl carbonate, methylbutyl carbonate, Methylpropyl carbonate, ethyl butyl carbonate, ethyl propyl carbonate, Butyl propyl carbonate, propionic-acid alkyl ester, malonic-acid dialkyl ester, acetic-acid alkyl ester, etc. as cyclic ether A tetrahydrofuran, an alkyl tetrahydrofuran, a dialkyl alkyl tetrahydrofuran, Alkoxy tetrahydrofuran, dialkoxy tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, alkyl-1, 3-dioxolane, 1, and 4-dioxolane etc. as chain-like ether 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-ethoxy ethane, diethylether, Ethylene glycol dialkyl ether, the diethylene-glycol dialkyl ether, the triethylene glycol dialkyl ether, the tetraethylene glycol dialkyl ether, etc. are used.

[0029] In the above-mentioned lithium salt, moreover, LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCl , Inorganic lithium salt, such as LiBr , And $\text{LiB 4 LiN (C}_6\text{H}_5\text{) (SO}_2\text{CF}_3\text{)}$ The organic lithium salt of 2, $\text{LiC (SO}_2\text{CF}_3\text{)}_3$,

LiOSO₂CF₃, LiOSO₂C₂F₅, LiOSO₂C₃F₇, LiOSO₂C₄F₉, LiOSO₂C₅F₁₁, LiOSO₂C₈F₁₃, and LiOSO₂C₇F₁₅ grade is used.

[0030]

[Example]

It stirred for 10 minutes by rotational frequency 8000rpm with the homogenizer, the active material, electric conduction material, and particle-like binder which are shown in one or less example were distributed, and a positive electrode and negative-electrode active material coating liquid were obtained. In addition, it is weight criteria that it is especially in below with %, unless it refuses.

<<positive-active-material coating liquid>>

Particle-like binder: A polymethyl acrylate particle, mean particle diameter of about 2 micrometers (MP-1400, the total product made from *****, 90 degrees C of softening temperatures)

5% Positive-active-material powder: LiCoO₂ powder with a mean particle diameter of about 10 micrometers

85% Electric conduction material powder : Graphite powder with a mean particle diameter of about 3 micrometers 10% Dispersion medium : Isopropyl alcohol 30%<<negative-electrode active material coating liquid>>

Particle-like binder: A polymethyl acrylate particle, mean particle diameter of about 2 micrometers (MP-1400, the total product made from *****, 90 degrees C of softening temperatures)

10% Negative-electrode active material powder: Graphite powder with a mean particle diameter of about 3 micrometers 90% Dispersion medium : Isopropyl alcohol The positive-active-material coating liquid and negative-electrode active material coating liquid which were obtained 50%, respectively Aluminum foil with a thickness of 20 micrometers, After applying to both sides, respectively so that a slot die coating machine may be used for the charge collector which consists of copper foil with a thickness of 10 micrometers and the thickness of dryness may be set to about 100 micrometers, While removing the dispersion medium by making it heat in 120-degree C oven, by softening a particle-like binder, adhesive strength was produced and the forward negative electrode plate was obtained respectively. Furthermore, the paint film applied by compressing this using a roller press machine was homogenized.

It stirred for 10 minutes by rotational frequency 8000rpm with the homogenizer, the active material, electric conduction material, and particle-like binder which are shown in two or less example were distributed, and a positive electrode and negative-electrode active material coating liquid were obtained.

<<positive-active-material coating liquid>>

Particle-like binder : particle 30% curing-catalyst : Triethylamine shown in the synthetic example (1) 5%

Positive-active-material powder: LiCoO₂ powder with a mean particle diameter of about 10 micrometers 85%

Electric conduction material powder : Graphite powder with a mean particle diameter of about 3 micrometers

10% Dispersion medium : Isopropyl alcohol 0.1%<<negative-electrode active material coating liquid>>

Particle-like binder: Particle shown in the synthetic example (1) 5% Negative-electrode active material powder: Graphite powder with a mean particle diameter of about 3 micrometers 90% Dispersion medium : Isopropyl alcohol 50% Curing catalyst : Triethylamine Example of 0.1%* composition (1)

Sorbitan acid mono-laurate 0.5% was added to glycidyl methacrylate 3% and 79.5% of pure water as an emulsifier, and it stirred to it for 10 minutes by rotational frequency 6000rpm with the homogenizer, and it was made to emulsify a monomer in pure water divinylbenzene 2% methyl methacrylate 15%. It added 0.5% of potassium persulfate as an initiator, and the polymerization was carried out to this emulsified liquid, stirring at 60 degrees C for 8 hours, and the acrylic ester system particle was obtained. It was made to dry, after filtering the obtained particle and fully rinsing. As for this particle, the glycidyl group existed in the front face.

Moreover, the mean particle diameter of this particle was about 1 micrometer.

[0031] The positive-active-material coating liquid and negative-electrode active material coating liquid which were obtained, respectively Thus, aluminum foil with a thickness of 20 micrometers, After applying to both sides, respectively so that a slot die coating machine may be used for the charge collector which consists of copper foil with a thickness of 10 micrometers and the thickness of dryness may be set to about 100 micrometers, While removing the dispersion medium by making it heat in 120-degree C oven, by carrying out heat curing of the particle-like binder, adhesive strength was produced and the forward negative electrode plate was obtained respectively. The paint film applied by furthermore compressing this using a roller press machine was equalized.

It stirred for 10 minutes by rotational frequency 8000rpm with the homogenizer, the active material, electric conduction material, and particle-like binder which are shown in three or less example were distributed, and a positive electrode and negative-electrode active material coating liquid were obtained.

<<positive-active-material coating liquid>>

Particle-like binder : The acrylic-acid esthetic which has a partial saturation double bond on a front face (meta) A RU system particle, the mean particle diameter of about 5 micrometers (A "micro krill", TOYO INK MFG. CO., LTD. make) 5% Positive-active-material powder : LiCoO₂ powder with a mean particle diameter of about 10 micrometers 85% Electric conduction material powder : Graphite powder with a mean particle diameter of about 3 micrometers 10% Dispersion medium : Isopropyl alcohol 30%<<negative-electrode active material coating liquid>>

Particle-like binder : The acrylic-acid esthetic which has a partial saturation double bond on a front face (meta) A RU system particle, the mean particle diameter of about 5 micrometers (A "micro krill", TOYO INK MFG. CO., LTD. make) 10% Negative-electrode active material powder : Graphite powder with a mean particle diameter of about 3 micrometers 90% Dispersion medium : Isopropyl alcohol The positive-active-material coating liquid and negative-electrode active material coating liquid which were obtained by doing in this way 50% After applying to both sides, respectively so that a slot die coating machine may be used for the charge collector which consists of aluminum foil with a thickness of 20 micrometers and copper foil with a thickness of 10 micrometers, respectively and the thickness of dryness may be set to about 100 micrometers, the dispersion medium was removed by heating in 120-degree C oven. Electron-beam-irradiation equipment (cure TRON, product made from Nissin High Voltage) was used for these, with the acceleration voltage of 200kV, by irradiating the electron ray of 5Mrad from both sides, and carrying out reaction hardening of the particle-like binder, adhesive strength was produced and the forward negative electrode plate was obtained respectively. Furthermore, the paint film applied by compressing this using a roller press machine was homogenized.

It stirred for 10 minutes by rotational frequency 8000rpm with the homogenizer, the active material, electric conduction material, and particle-like binder which are shown in four or less example were distributed, and a positive electrode and negative-electrode active material coating liquid were obtained.

<<positive-active-material coating liquid>>

Particle-like binder : particle 30% curing-catalyst : Triethylamine shown in the synthetic example (2) 5% Positive-active-material powder: LiCoO₂ powder with a mean particle diameter of about 10 micrometers 85% Electric conduction material powder : Graphite powder with a mean particle diameter of about 3 micrometers 10% Dispersion medium : Isopropyl alcohol 0.1%<<negative-electrode active material coating liquid>>

Particle-like binder: Particle shown in the synthetic example (2) 5% Negative-electrode active material powder: Graphite powder with a mean particle diameter of about 3 micrometers 90% Dispersion medium : Isopropyl alcohol 50% Curing catalyst : Triethylamine Example of 0.1%* composition (1)

Macromolekuare Chemie.vol.181 and p2517 (1980) Polymer Journal, vol.17, and p179 (1985) Journal of Coatings Tecnology, vol.60, No.776, and p69 (1988) A front face, vlo.25, No.2, and p86 (1987) The organic multilayer particle of two-layer structure was produced by carrying out the polymerization of the following inner layer (core layer) and the monomer for outline layers (shell layer) to JP,3-42312,B according to the approach of a publication.

[0032] Inner layer : Styrene 20%, methyl methacrylate 60%, divinylbenzene 20% outline layer : Methyl methacrylate It was made to dry, after filtering the particle obtained 100% and fully rinsing. The mean particle diameter of a particle was 3 micrometers.

[0033] The positive-active-material coating liquid and negative-electrode active material coating liquid which were obtained, respectively Aluminum foil with a thickness of 20 micrometers, After applying to both sides, respectively so that a slot die coating machine may be used for the charge collector which consists of copper foil with a thickness of 10 micrometers and desiccation thickness may be set to about 100 micrometers, While removing the dispersion medium by making it heat in 120-degree C oven, by softening an outline layer for a particle-like binder, adhesive strength was produced and the forward negative electrode plate was obtained respectively. Furthermore, the paint film applied by compressing these using a roller press machine was homogenized.

It stirred for 10 minutes by rotational frequency 8000rpm with the homogenizer, the LiCoO₂ powder 90 weight section with an example mean particle diameter [of a comparison] of about 10 micrometers, the graphite

powder 5 weight section, the polyvinylidene fluoride resin (neo chlorofluorocarbon VDF, Daikin Industries, LTD. make) 5 weight section, and the N-methyl pyrrolidone 20 weight section were distributed, and positive-active-material coating liquid was obtained. Moreover, negative-electrode active material coating liquid was stirring the graphite powder 90 weight section, the polyvinylidene fluoride resin (neo chlorofluorocarbon VDF, Daikin Industries, LTD. make) 10 weight section, and the N-methyl pyrrolidone 20 weight section on the same conditions as positive-active-material coating liquid and obtained dispersedly.

[0034] After applying to both sides, respectively so that a slot die coating machine may be used for the charge collector which consists of aluminum foil with a thickness of 20 micrometers and copper foil with a thickness of 10 micrometers the positive-active-material coating liquid and negative-electrode active material coating liquid which were obtained, respectively and desiccation thickness may be set to about 100 micrometers, it was made to dry in 200-degree C oven, the solvent was removed, and the forward negative electrode plate was obtained respectively. The paint film applied by compressing this paint film using a roller press machine was homogenized.

[0035] Between each forward negative electrode plate produced in examples 1-4 and the example of a comparison, through the separator which consists of a fine porosity film of the polyolefine system (polypropylene, polyethylene, or those copolymers) which has broad three-dimensions structure with vacancy (spongy), it wound around the curled form and the group of electrode consisted of forward negative electrode plates. Next, this group of electrode was inserted into the stainless steel container of the shape of a closed-end cylinder which serves as a negative-electrode terminal, and the cell of rated capacity 500mAh was assembled in AA size.

[0036] As the electrolytic solution, it is EC (ethylene carbonate) :P C(propylene carbonate):DME (dimethoxyethane) was mixed by the volume ratio 1:1:2, and it was made 1l. in the whole quantity, and one-mol LiPF₆ was dissolved in this mixed solvent as a supporting electrolyte, the electrolytic solution was prepared, and the specified quantity of this electrolytic solution was poured in the above-mentioned cell.

[0037] In measurement of a cell property, it is 25 degrees C in temperature, and is maximum charging current consistency 1.0 mA/cm² by the charge-and-discharge measuring device to 20 cels each. It is 100 cycle ***** about the charge-and-discharge cycle of charging until cell voltage is set to 4.3V with a current value, discharging until it is set to 2.75V with the same current value after stopping for 10 minutes, stopping for 10 minutes after that, and returning to charge again.

[0038] Drawing 1 shows the charge-and-discharge capacity of an example 1 for the average charge-and-discharge curve at the time of 100 cycle charge-and-discharge termination of the cell of 20 cels each using the electrode plate obtained in examples 1-4 and the example of a comparison as 100%. As compared with the charge-and-discharge property of the cell using the electrode plate obtained in the example of a comparison, the standup of the potential from immediately after charge and discharge was small, namely, polarization was small, and, as for the charge-and-discharge curve of the cell using the electrode plate obtained in the examples 1-4, the charge-and-discharge capacity factor also showed 90% or more and a large value as compared with about sixty% of the example of a comparison so that clearly also from drawing 1 .

[0039] Drawing 2 makes the average of initial capacity 100% respectively, and shows the capacity maintenance factor in each number of cycles by the maintenance factor to it. Even if it carries out 100 cycle progress, to being 80% or more, capacity began to decrease from the hit which went through 20 to 30 cycle, and the capacity maintenance factor is less [by the cell constituted using the electrode produced in the example of a comparison] than 60% by the cell constituted using the electrode produced in the examples 1-4, when 100 cycle progress is carried out.

[0040] The electrode plate obtained by this invention has small polarization at the time of charge and discharge as compared with the electrode plate of the example of a comparison, and there is little decline in a capacity maintenance factor so that more clearly than drawing 1 and drawing 2 .

[0041]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to the electrode plate for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of this invention In the electrode plate for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries with which the paint film which applies to a metallic foil current collection body surface the coating liquid for electrodes which changes including an active material, a binder, and a dispersion medium, and is obtained was formed the elasticity in which said paint film contains the active material bound with said binder

and this binder -- since the structure of a ** was accomplished, the conductive (electronic conduction nature) lowering inside a paint film and decline in the capacity maintenance factor at the time of a charge-and-discharge cycle can be prevented.

[Translation done.]

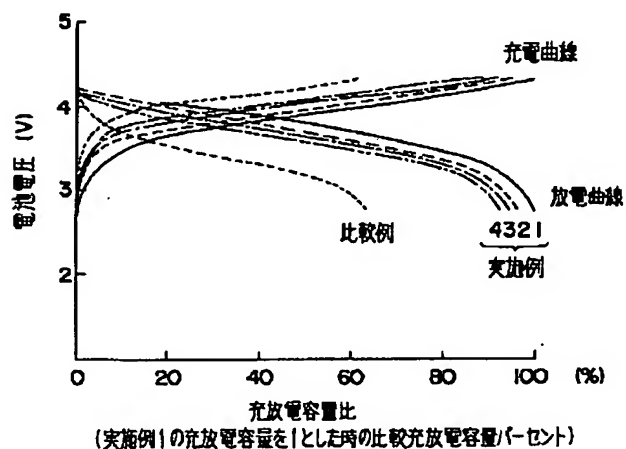
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

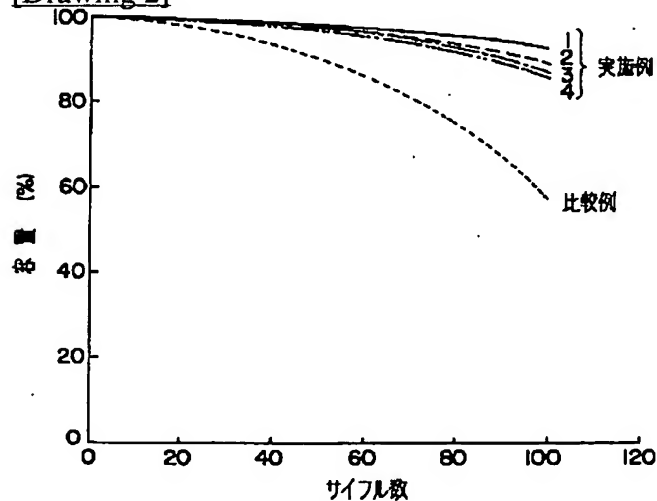
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

5/11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-7881

(43) 公開日 平成8年 (1996) 1月12日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	B			
4/04	A			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-135793	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年 (1994) 6月17日	(71) 出願人	000005382 古河電池株式会社 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号
		(72) 発明者	梅 田 和 夫 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

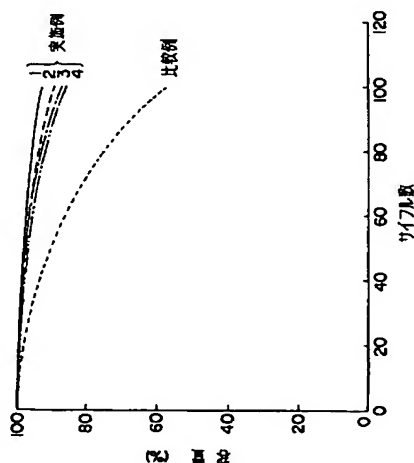
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液 2 次電池用電極板およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 塗膜内部の導電性（電子伝導性）の低下、充放電サイクル時の容量維持率の低下を防止できる非水電解液 2 次電池用電極板を提供する。

【構成】 活物質、バインダーおよび分散媒を含んで成る電極用塗布液を金属箔集電体表面に塗布して得られる塗膜が形成された非水電解液 2 次電池用電極板において、前記塗膜が、前記バインダーとこのバインダーにより結着された活物質とを含むおこし状の構造体を成す非水電解液 2 次電池用電極板。



FP03-0354 -0000-7D
04.1.27
SEARCH REPORT

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】活物質、バインダーおよび分散媒を含む電極用塗布液を金属箔集電体表面に塗布して形成された塗膜を有する非水電解液2次電池用電極板において、前記塗膜が前記バインダーとこのバインダーにより結着された活物質とを含むおこし状の構造体を成すことを特徴とする、非水電解液2次電池用電極板。

【請求項2】活物質、粒状バインダーおよび分散媒を混練して電極用塗布液を調製する工程、

前記粒状バインダーが粒子状に分散した状態で前記電極用塗布液を金属箔集電体に塗布し塗膜を形成する工程、前記塗膜に含まれる前記分散媒を除去する工程、および前記除去工程と同時にまたはその後、前記塗膜に対して熱または電離放射線照射による処理を行う工程から成ることを特徴とする、非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項3】前記粒状バインダーが熱可塑性である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】前記粒状バインダーが熱硬化性である、請求項2に記載の方法。

【請求項5】前記粒状バインダーが電離放射線硬化性である、請求項2に記載の方法。

【請求項6】前記粒状バインダーがコア物質およびシェル物質から構成される多層構造体である、請求項2に記載の方法。

【請求項7】前記粒状バインダーが約0.01~100μm、好ましくは約0.1~50μmの粒径を有する、請求項2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、充放電サイクル時の容量維持率の低下を防止することができる非水電解液2次電池用電極板およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器、通信機器の小型化、軽量化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として用いられる2次電池も同様な要求が強く、高エネルギー密度、高電圧を有するリチウムイオン2次電池で代表される非水電解液2次電池が、アルカリ蓄電池に代わり提案されている。

【0003】また、2次電池の性能に大きく影響を及ぼす電極板に関しては、充放電サイクル寿命延長のため、また、高エネルギー密度化のため薄膜大面積化を図ることが提案されている。例えば、特開昭63-10456、特開平3-285262には、金属酸化物、硫化物、ハロゲン化物等の正極活物質粉末、導電剤及びバインダー（結着剤）を適当な湿潤剤（溶媒）に溶解させてペースト状の活物質塗布液を調製し、この塗布液を金属箔集電体へ塗布しその後溶媒を除去して得られる正極電極板が開示されている。このバインダーとしては、例え

2

ばポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂またはシリコン＝アクリル共重合体が用いられている。

【0004】一方、塗布型の電極板において、活物質塗布液調製に用いられるバインダーは、非水電解液、即ち有機溶媒に対して電気化学的に安定であって電解液へ溶出せず、また、塗布された活物質塗膜は電池の組立て工程で剥離、脱落、ひび割れ等が生じないように可撓性であること、金属箔集電体への密着性に優れることが要求される。

10 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の塗布型電極板では、塗膜内部においてバインダーが連続相となり粒子状の活物質及び導電材の表面を被覆してしまい活物質からのイオンのドーブまたは脱ドーブが阻害されるため、塗膜内部の導電性（電子伝導性）が低下したり、充放電サイクル時容量維持率が低下するという傾向があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題に鑑みて成されたものであり、塗膜内部の導電性（電子伝導性）の低下および充放電サイクル時の容量維持率の低下を防止するため、活物質、バインダーおよび分散媒を含む電極用塗布液を金属箔集電体表面に塗布して形成された塗膜を有する非水電解液2次電池用電極板において、前記塗膜が前記バインダーとこのバインダーにより結着された活物質とを含むおこし状の構造体を成す非水電解液2次電池用電極板を提供するものである。

【0007】また、本発明は、活物質、粒状バインダーおよび分散媒を混練して電極用塗布液を調製する工程、前記バインダーが粒子状に分散した状態で前記電極用塗布液を金属箔集電体に塗布し塗膜を形成する工程、前記塗膜に含まれる前記分散媒を除去する工程、および前記除去工程と同時にまたはその後、前記塗膜に対して熱または電離放射線照射による処理を行う工程から成ることを特徴とする、非水電解液2次電池用電極板の製造方法を提供するものである。

【0008】すなわち、本発明の非水電解液2次電池用電極板においては、粒子状バインダー表面と粒子状の活物質及び導電材表面との間に接着力が生じて、粒子状の活物質及び導電材を結着しつつ活物質塗膜が形成されるが、この際バインダーが粒子状の活物質及び導電材の表面を被覆することがなく、つまり、活物質および導電材の表面が若干露出しつつ互いに接着されておこし状の構造（例えばば栗おこし、雷おこし等に模される構造）を形成することにより、活物質からのイオンのドーブ・脱ドーブの阻害或いは塗膜内部の導電性（電子伝導性）の低下を防止することができ、充放電サイクル時の容量維持率が高められる。

【0009】本発明における非水電解液2次電池はリチウム系2次電池で代表される。即ち、正極活物質として

50

は、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム酸化物、 TiS_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 等のカルコゲン化合物のうち、一種または複数種を組み合わせたものが用いられ、負極活物質としては、リチウム、リチウム合金、またはグラファイト、カーボンブラックもしくはアセチレンブラック等の炭素質材料が用いられることが好ましい。特に、 LiCoO_2 を正極活物質、炭素質材料を負極活物質として用いることが好ましく、4ボルト程度の高い放電電圧が得られる。

【0010】本発明における電極板は、上記の粉末状活物質、バインダー（結着剤）および適当な分散媒を混練または分散させて活物質塗液を調製し、この塗液をアルミニウム、銅、ステンレス等の金属箔集電体に塗布して得られる。さらに、導電剤として、活物質塗液にグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラックまたは金属粉等を混合することが好ましい。

【0011】本発明を特徴づけるものは、バインダーが、少なくとも活物質塗布液中では分散粒子として存在しており、金属箔集電体に塗布し分散媒を除去する工程と同時にまたはその後、粒子状バインダーが熱可塑性もしくは熱硬化性を示す場合には加熱処理を行い、一方粒子状バインダーが電離放射線硬化性を示す場合には電離放射線の照射によって、粒子状バインダー表面と粒子状の活物質または導電材の表面との間に接着力を生じさせることによって、粒子状の活物質及び導電材を固定化し、活物質塗膜を形成せしめることによって得られたものを電極板として用いることである。即ち、粒子状バインダーが熱可塑性樹脂より構成される場合には、集電体に活物質塗液を塗工し、分散媒を除去した後或いは同時に、熱可塑性樹脂の軟化点よりも高い温度で加熱処理を行い、粒子の表面を軟化させる或いは熔融させることによって、粒子状の活物質及び導電材表面との接着力を生じさせて活物質塗膜を形成し、電極板を得ることができる。

【0012】粒子状バインダーを構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、等の内から任意選択できるが、加熱軟化時の接着強度や粒子状への生成のし易さを考慮すると、ポリアクリル酸エステル樹脂やポリビニル樹脂、中でもポリメチル（メタ）クリレート、ポリブチル（メタ）クリレート、ポリ-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート及びその共重合体、さらにはジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多官能モノマーを一部共重合した架橋体（ミクロゲル）を用いるこ

とが好ましい。

【0013】粒子状バインダーを構成する熱可塑性樹脂の軟化点は、高すぎると加熱処理温度を高温にしなければならず、製造工程上好ましくなく、また、低すぎると室温でも軟化状態になって塗膜の流動による剥離や粒子の脱落等が生じるのでいずれも好ましくない。好ましい軟化点は、例えば、 30°C ～ 200°C 、さらに好ましくは 50°C ～ 150°C である。また、粒子状バインダーの軟化、熔融によっても活物質塗膜形成後に粒子形状を保ち、活物質や導電材粒子への被覆を防止するためには、軟化時の熱可塑性樹脂の弾性率がある程度高いことが必要である。

【0014】また、粒子状バインダーが熱硬化性樹脂より構成される場合には、熱可塑性樹脂より構成される場合と同様に、集電体に活物質塗液を塗工し、分散媒を除去した後或いは同時に加熱処理を行い、熱硬化性樹脂を反応させることによって粒子状の活物質及び導電材表面との接着力を生じさせて活物質塗膜を形成し、電極板を得ることができる。

【0015】粒子状バインダーを構成する熱硬化性樹脂は、熱反応性のプレポリマー、オリゴマー、モノマー（硬化剤）であることが必要である。例えば、ウレタン、エポキシ、メラミン、フェノール＝ホルムアルデヒド、アミド、ウレア、イミド、アクリル反応系等のプレポリマー、オリゴマー、モノマーであり、仮に、ウレタン系プレポリマーである場合には、分子中にイソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が含まれることが必要であり、また、エポキシ系プレポリマーである場合には、分子中にグリシジル基が含まれることが必要である。必要に応じて、開始剤、触媒等と適宜組み合わせ用いることができる。

【0016】粒子状バインダーが電離放射線硬化性樹脂より構成される場合には、集電体に活物質塗液を塗工し、分散媒を除去した後電離放射線を照射することによって電離放射線硬化性樹脂を反応させることによって粒子状の活物質と導電材の表面との接着力を生じさせて活物質塗膜を形成し、電極板を得ることができる。

【0017】粒子状バインダーを構成する電離放射線硬化型樹脂は、紫外線、電子線、 γ 線等に反応する（メタ）アクリロイル化合物、アリル化合物、ビニル化合物等のプレポリマー、オリゴマー、モノマーを主成分とする。例えば、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等のプレポリマー及びオリゴマー及びそれらにスチレン、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル

ジアクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の単官能及び多官能モノマー等を少量混合して用いることができる。

【0018】さらに、本粒子状バインダーが多層構造を有することも可能である。多層構造粒子は、一般にはコア＝シェル粒子と呼ばれており、粒子内部（コア）の部分と外郭部（シェル）の部分とで材質、物性が異なる2層以上の複数の層から構成される粒子である。その場合には、少なくとも最外郭の層のみが、前記のような熱可塑性、熱硬化性、及び電離放射線硬化性を有する樹脂から構成されていればよい。したがって、コアを含むその他の層は無機微粒子、有機微粒子を問わずどちらでもよい。

【0019】無機微粒子が内部層である場合、最外郭層（表面層）を熱可塑性、熱硬化性、及び電離放射線硬化性を有する樹脂とする方法は、従来知られている合成法等により行うことができる。例えば、Polymer Journal, vol. 21, No. 6, p425(1989)や、Journal of Polymer Science, A, vol. 29, p697(1992)や、表面, vol. 28, No. 4, p286(1990)や、表面, vol. 30, No. 1, p74(1992)等に記載の方法が挙げられる。また、有機系多層粒子を得る方法としては、内部層粒子からの多段階乳化重合法で合成する方法がある。公知の方法としてMacromolekuare Chemie, vol. 181, p2517(1980)や、Polymer Journal, vol. 17, p179(1985)や、Journal of Coatings Technology, vol. 60, No. 776, p69(1988)や、表面, v10. 25, No. 2, p86(1987)や、特公平3-42312号公報に記載の方法が挙げられる。これらの方法によって重合可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマーは、アクリル系及びビニル系を主体とする。例えば、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等を重合或いは共重合することができる。

【0020】これらの粒子状バインダーの平均粒径は、用いる活物質及び導電材の平均粒径にも依存するが、約0.01~100 μ m、好ましくは約0.1~50 μ mである。用いる活物質及び導電材の平均粒径よりも粒子状バインダーの平均粒径が極端に小さすぎると、相互に連結された粒子状バインダーが活物質及び導電材粒子の表面を被覆してしまい活物質からのイオンのドーブ・脱

ドーブを阻害するため、塗膜内部の導電性（電子伝導性）が低下したり、充放電容量及びサイクル特性の低下を生じることがあるので好ましくない。一方、粒子状バインダーの平均粒径が極端に大きすぎると、粒子状バインダー同士または粒子状バインダーと活物質もしくは導電材粒子とが接合しずらくなり、塗膜形成能が低下するので好ましくない。

【0021】粒子状バインダーの他、必要に応じて、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素系樹脂その他の熱可塑性樹脂、またはワックス類、界面活性剤等を分散媒に添加してもよく、それにより活物質塗液の安定性、塗布適正、及び、活物質塗膜の密着性、耐熱性、機械的強度等を向上することができる。

【0022】活物質塗液の調製は、ホモジナイザー、ボールミル、サイドミル、ローミル等の慣用的な分散方法により、粒子状バインダー、粉末状活物質、水またはメチルアルコール、トルエン、メチルエチルケトン等の有機溶媒からなる分散剤、および、必要に応じて導電材を混合した組成物を混合分散させて行うことができる。

【0023】このようにして調製された活物質塗液を、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、マイヤーバーコート、ブレードコート、ナイフコート、エアナイフコート、コンマコート、スロットダイコート、スライドダイコート、ディップコート等の各塗工方法を用いて、乾燥状態で10~200 μ m、好ましくは50~150 μ mの厚さとなるように金属箔集電体に塗布する。

【0024】活物質塗液を金属箔集電体に塗工した後分散媒を除去するが、この分散媒の除去と同時にまたはその後、ドライヤー、電気炉等による加熱処理、または、紫外線ランプ、電子線照射装置、 γ 線照射装置等により電離放射線を照射し、粒子状バインダーと活物質または導電材の粒子表面との接着力を生じさせて活物質塗膜を得ることができる。

【0025】さらに、塗膜の均質性を向上させるために、金属ロール、加熱ロール、シートプレス機等を用いて、プレス処理を施すことによって本願発明の電極板を得ることも好ましい。

【0026】また、この電極板を用いて電池の組立て工程に移る前に、電極板活物質塗膜中の水分を除去するために、さらに加熱処理、減圧処理等を行うことも好ましい。

【0027】得られた電極板により構成した2次電池には、リチウム塩を有機溶媒に溶かした非水電解液が用いられる。

【0028】上記有機溶媒には、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等が用いられ、具体的には、環状エステル類として、プロピレン

カーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ピニレンカーボネート、2メチル- γ -ブチロラクトン、アセチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等、また、鎖状エステル類として、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等、また、環状エーテル類として、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン等、また、鎖状エーテル類として、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテ

《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：ポリメチルアクリレート微粒子、平均粒径約2 μ m
(MP-1400、総研化学(株)製、軟化点90℃)

正極活物質粉末：	平均粒径約10 μ mのLiCoO ₂ 粉末	85%
導電材粉末：	平均粒径約3 μ mのグラファイト粉末	10%
分散媒：	イソプロピルアルコール	30%

《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：ポリメチルアクリレート微粒子、平均粒径約2 μ m
(MP-1400、総研化学(株)製、軟化点90℃)

負極活物質粉末：	平均粒径約3 μ mのグラファイト粉末	90%
分散媒：	イソプロピルアルコール	50%

得られた正極活物質塗液、負極活物質塗液を、それぞれ厚み20 μ mのアルミ箔、厚み10 μ mの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥状態の厚みが約100 μ mとなるようにそれぞれ両面に塗布した後、120℃のオープンで加熱させることによって分散媒を除去すると同時に粒子状バインダーを軟化させることにより接着力を生じさせて各々正負電極板を得た。さ

《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：	合成例(1)に示した微粒子	5%
正極活物質粉末：	平均粒径約10 μ mのLiCoO ₂ 粉末	85%
導電材粉末：	平均粒径約3 μ mのグラファイト粉末	10%
分散媒：	イソプロピルアルコール	30%
硬化触媒：	トリエチルアミン	0.1%

《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：	合成例(1)に示した微粒子	5%
負極活物質粉末：	平均粒径約3 μ mのグラファイト粉末	90%
分散媒：	イソプロピルアルコール	50%
硬化触媒：	トリエチルアミン	0.1%

ル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル等が用いられる。

【0029】また上記リチウム塩には、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiCl、LiBr等の無機リチウム塩、及びLiB(C₆H₅)₄、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiOSO₂CF₃、LiOSO₂C₂F₅、LiOSO₂C₃F₇、LiOSO₂C₄F₉、LiOSO₂C₆F₁₁、LiOSO₂C₈F₁₇、LiOSO₂C₇F₁₅等の有機リチウム塩が用いられる。

【0030】

【実施例】

実施例1

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。なお、以下に%とあるのは特に断らない限り重量基準である。

らに、これをローラープレス機を用いて圧縮することにより塗布した塗膜を均質化した。

実施例2

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。

*合成例(1)

メチルメタクリレート15%、ジビニルベンゼン2%、グリシジルメタクリレート3%および純水79.5%に、乳化剤としてソルビタン酸モノラウレート0.5%を加え、ホモジナイザーにて回転数6000rpmで10分間攪拌し、純水中にモノマーを乳化させた。この乳化液に、開始剤として過硫酸カリウム0.5%添加し、60℃で8時間攪拌しながら重合させ、アクリル酸エステル系粒子を得た。得られた粒子を濾過し、十分に水洗した後、乾燥させた。この粒子は表面にグリシジル基が存在した。また、同粒子の平均粒径は約1μmであった。

【0031】このようにして得られた正極活物質塗液、

《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：表面に不飽和二重結合を有する(メタ)アクリル酸エステル系粒子、平均粒径約5μm

(「ミクロクリル」、東洋インキ製造(株)製) 5%

正極活物質粉末：平均粒径約10μmのLiCoO₂粉末 85%

導電材粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末 10%

分散媒：イソプロピルアルコール 30%

《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：表面に不飽和二重結合を有する(メタ)アクリル酸エステル系粒子、平均粒径約5μm

(「ミクロクリル」、東洋インキ製造(株)製) 10%

負極活物質粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末 90%

分散媒：イソプロピルアルコール 50%

このようにして得られた正極活物質塗液、負極活物質塗液を、それぞれ厚み20μmのアルミ箔、厚み10μmの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥状態の厚みが約100μmとなるようにそれぞれ両面に塗布した後、120℃のオーブンで加熱することにより分散媒を除去した。これらに電子線照射装置(キュアトロン、日新ハイボルテージ(株)製)を用いて、加速電圧200KVで、5Mradの電子線を両面から

《正極活物質塗液》

粒子状バインダー：合成例(2)に示した微粒子 5%

正極活物質粉末：平均粒径約10μmのLiCoO₂粉末 85%

導電材粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末 10%

分散媒：イソプロピルアルコール 30%

硬化触媒：トリエチルアミン 0.1%

《負極活物質塗液》

粒子状バインダー：合成例(2)に示した微粒子 5%

負極活物質粉末：平均粒径約3μmのグラファイト粉末 90%

分散媒：イソプロピルアルコール 50%

硬化触媒：トリエチルアミン 0.1%

*合成例(1)

Macromolekulare Chemie. vol.181, p2517(1980)や、Polymer Journal, vol.17, p179(1985)や、Journal of Coatings Technology, vol.60, No.776, p69(1988)や、表面、vlo.25, No.2, p86(1987)や、特公平3-4231

負極活物質塗液を、それぞれ厚み20μmのアルミ箔、厚み10μmの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥状態の厚みが約100μmとなるようにそれぞれ両面に塗布した後、120℃のオーブンで加熱させることによって分散媒を除去すると同時に粒子状バインダーを熱硬化させることにより接着力を生じさせて各々正負電極板を得た。さらにこれをローラープレス機を用いて圧縮することによって塗布した塗膜を均一化した。

10 実施例3

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。

照射し粒子状バインダーを反応硬化させることによって接着力を生じさせ、各々正負電極板を得た。さらに、これをローラープレス機を用いて圧縮することによって塗布した塗膜を均質化した。

実施例4

以下に示す活物質、導電材及び粒子状バインダーを、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極及び負極活物質塗液を得た。

2号公報に記載の方法にしたがって、下記の内層(コア層)及び外郭層(シェル層)用モノマーを重合することにより、2層構造の有機多層粒子を作製した。

【0032】内層：スチレン 20%、メチルメタクリレート 60%、ジビニルベンゼン 20%

外郭層：メチルメタクリレート 100%

得られた粒子を濾過し十分に水洗した後、乾燥させた。
粒子の平均粒径は3 μ mであった。

【0033】得られた正極活物質塗液、負極活物質塗液を、それぞれ厚み20 μ mのアルミ箔、厚み10 μ mの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥厚みが約100 μ mとなるようにそれぞれ両面に塗布した後、120℃のオーブンで加熱させることによって分散媒を除去すると同時に粒子状バインダーを外郭層を軟化させることによって接着力を生じさせ、各々正負電極板を得た。さらに、これらをローラープレス機を用いて圧縮することにより塗布した塗膜を均質化した。

比較例

平均粒径約10 μ mのLiCoO₂粉末90重量部、グラファイト粉末5重量部、ポリフッ化ビニリデン樹脂（ネオフロンVDF、ダイキン工業（株）製）5重量部及びN-メチルピロリドン20重量部を、ホモジナイザーにて回転数8000rpmで10分間攪拌、分散し、正極活物質塗液を得た。また、黒鉛粉末90重量部、ポリフッ化ビニリデン樹脂（ネオフロンVDF、ダイキン工業（株）製）10重量部及びN-メチルピロリドン20重量部を、正極活物質塗液と同様の条件にて攪拌、分散して負極活物質塗液を得た。

【0034】得られた正極活物質塗液及び負極活物質塗液を、それぞれ厚み20 μ mのアルミ箔及び厚み10 μ mの銅箔からなる集電体に、スロットダイコーターを用いて乾燥厚みが約100 μ mとなるようにそれぞれ両面に塗布した後、200℃のオーブンで乾燥させ、溶媒を除去し、各々正負電極板を得た。この塗膜をローラープレス機を用いて圧縮することにより塗布した塗膜を均質化した。

【0035】実施例1～4及び比較例で作製したそれぞれの正負電極板間に、正負電極板より幅広い三次元空孔構造（海綿状）を有するポリオレフィン系（ポリプロピレン、ポリエチレンまたはそれらの共重合体）の微多孔性フィルムからなるセパレータを介して、渦巻き状に巻回して、極板群を構成した。次に、この極板群を、負極端子を兼ねる有底円筒状のステンレス容器内に挿入し、AAサイズで定格容量500mAhの電池を組み立てた。

【0036】電解液としては、EC（エチレンカーボネート）：PC（プロピレンカーボネート）：DME（ジメトキシエタン）を体積比1：1：2で混合して全量で1リットルにし、この混合溶媒に支持塩として1モルの

LiPF₆を溶解して電解液を調製し、この電解液の所定量を上記の電池に注液した。

【0037】電池特性の測定においては、25℃の温度で、各20セルに対して、充放電測定装置により最大充電電流密度1.0mA/cm²の電流値で電池電圧が4.3Vになるまで充電し、10分間休止した後同一電流値で2.75Vになるまで放電し、その後10分間休止して再び充電に戻るという充放電サイクルを100サイクル繰り返した。

10 【0038】図1は実施例1～4および比較例で得た電極板を用いた各20セルの電池の100サイクル充放電終了時の平均的な充放電曲線を、実施例1の充放電容量を100%として示している。図1からも明らかにように、実施例1～4で得た電極板を用いた電池の充放電曲線は、比較例で得た電極板を用いた電池の充放電特性と比較して、充放電直後からの電位の立ち上がりが小さく、すなわち分極が小さく、充放電容量比も、比較例の60数%と比較して90%以上と大きい値を示した。

20 【0039】図2は各サイクル数における容量維持率を、各々初期容量の平均値を100%として、それに対する維持率で示している。実施例1～4で作製した電極を用いて構成した電池では、100サイクル経過しても容量維持率は80%以上であるのに対し、比較例で作製した電極を用いて構成した電池では20～30サイクルを経過したあたりから容量が減少し始め、100サイクル経過した時点では60%を下回っている。

【0040】図1および図2より明らかにように、本発明により得られた電極板は、比較例の電極板と比較し充放電時の分極が小さく、容量維持率の低下が少ない。

30 【0041】

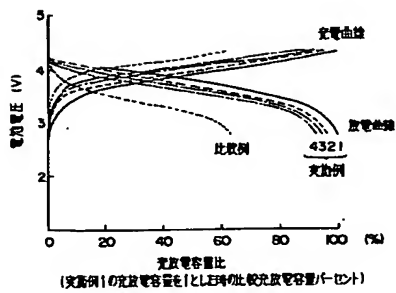
【発明の効果】以上詳述したように、本発明の非水電解液2次電池用電極板によれば、活物質、バインダーおよび分散媒を含んで成る電極用塗布液を金属箔集電体表面に塗布して得られる塗膜が形成された非水電解液2次電池用電極板において、前記塗膜が、前記バインダーとこのバインダーにより結着された活物質とを含むおこし状の構造体を成すようにしたため、塗膜内部の導電性（電子伝導性）の低下、充放電サイクル時の容量維持率の低下を防止することができる。

40 【図面の簡単な説明】

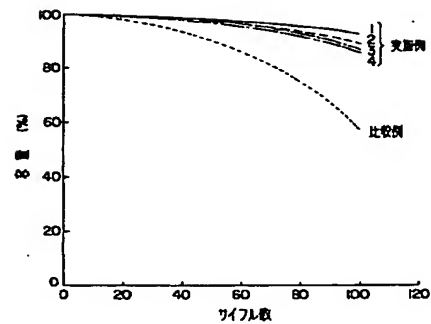
【図1】実施例1～4、比較例の電極板を用いた電池の充放電曲線（平均）を示すグラフである。

【図2】実施例1～4、比較例の電極板を用いた電池の容量維持率（平均）を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 土 屋 充
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 酒 井 茂
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6
古河電池株式会社いわき事業所内
(72)発明者 萬ヶ原 徹
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6
古河電池株式会社いわき事業所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING .
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.